

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-358159

(43)Date of publication of application : 11.12.1992

(51)Int.CI. G03G 9/08

(21)Application number : 03-133033 (71)Applicant : TOSHIBA CORP  
TOSHIBA INTELIGENT TECHNOL  
LTD(22)Date of filing : 04.06.1991 (72)Inventor : YOSHIKAWA YUZABURO  
YAMAUCHI TOSHIAKI  
OBA TOSHIYUKI  
TAKANO AKIRA

## (54) DEVELOPER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve anti-offsetting property, shelf stability, flowability and fixability by incorporating a colorant, two kinds of PE and PP waxes having different softening points and a vinyl polymer synthetic resin.

**CONSTITUTION:** This developer for electrophotography contains a colorant and a vinyl polymer as synthetic resin contg. PE or PP wax as 1st wax and PE or PP wax as 2nd wax different from the 1st wax in softening point. The 1st wax is added at the time of polymn. for forming the vinyl polymer and the 2nd wax is added at the time of melting and kneading the polymer. One of the 1st and 2nd waxes is wax having a high softening point of 102-170° C and the other is wax having a low softening point of 100-168° C which is lower than the high softening point by 2-20° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-358159

(43)公開日 平成4年(1992)12月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 G 9/08

識別記号  
G 0 3 G 9/08

7144-2H

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-133033

(22)出願日 平成3年(1991)6月4日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71)出願人 000220985

東芝インテリジエントテクノロジ株式会社

神奈川県川崎市幸区柳町70番地

(72)発明者 吉川 勇三郎

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社

東芝柳町工場内

(72)発明者 山内 俊昭

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社

東芝柳町工場内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用現像剤

(57)【要約】

【構成】着色剤と、軟化点の異なる2種のポリエチレン  
またはポリプロピレンワックスと、ビニル重合体合成樹  
脂とを含む現像剤。

【効果】軟化点の差により、定着後のワックスの固化時  
間が遅延され、現像剤の保存性および流動性を損なうこ  
となく、より優れた定着性及び耐オフセット性が得られ  
る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンワックスまたはポリプロピレンワックスからなる第1のワックス及びポリエチレンワックスまたはポリプロピレンワックスからなり、前記第1のワックスとは軟化点の異なる第2のワックスを含有するビニル系重合体合成樹脂、及び着色材を含む現像剤であって、前記第1のワックスは前記重合体合成樹脂の重合時に配合され、前記第2のワックスは、前記重合体合成樹脂の溶融混練時に配合され、前記第1及び第2のワックスのいずれか一方は102～170℃の軟化点を有する高軟化点ワックスであり、他方は前記高軟化点ワックスより2～20℃低い軟化点を有し、かつその軟化点が100～168℃の範囲内である低軟化点ワックスであることを特徴とする電子写真用現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真用現像剤、特に加熱定着法に用いる電子写真用現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に電子写真複写機では、感光体ドラム上に形成された静電潜像にトナーを付着させて可視像化し、この可視像を転写紙等に転写した後、定着して複写画像を得る。転写画像を定着する手段としては、加熱定着と加圧定着がある。このうち加熱ローラ表面が直接トナーと接触し、その熱によりトナーを溶解させて定着せしめる加熱ローラ定着がよく知られている。

【0003】 ところが、この加熱ローラ定着では、加熱ローラ表面にトナーが付着し、このトナーが被転写材に付着してカブリが発生する、いわゆるオフセット現象が生じやすい。このオフセット現象には、低温オフセットと高温オフセットがある。低温オフセットとは、定着温度が不十分なため、トナーが未定着となることにより起こる現象であり、高温オフセットとは、溶融したトナーの内部凝集力が定着ローラと紙との接着力より弱くなるために起こる現象である。

【0004】 高温オフセットを防止するために、例えばローラ表面を弗来系樹脂、シリコンオイルなどトナー離型性の良好な材質で表面被覆する手段、及びシリコンオイルのごとき離型性を有する材料を供給する手段が考えられる。しかしながら、この手段には、高温での連続的な使用による劣化、耐久性の問題などの欠点がある。

【0005】 これに対し、トナー自身に耐オフセット性をもたせる手段が考えられる。この手段としてトナーの構成成分として樹脂に対し非相溶な物質を添加することが提案されている。しかし、耐オフセット性を高めるためにこの非相溶な物質を過剰に添加した場合には、トナーが高温で凝集しやすくなり、トナーホッパー等の容器からのトナー補給が困難となる。また、トナーの流动性が悪化することにより現像器内でのトナーの攪拌が不十分となり、トナーの帶電が阻害され、未帶電トナーによ

る画像上のチリカブリ、機内飛散等の悪影響を及ぼす。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上詳述したように、従来の電子写真用現像剤では、現像剤の耐オフセット性を高めるために、樹脂と非相溶な物質を過剰に加えると、保存性、流动性等の特性が損なわれ、結果として良好な画像が得られないという不具合があった。本発明は上記課題を解決し、耐オフセット性、保存性、流动性及び定着性とともに優れた電子写真用現像剤を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために、現像剤中に、軟化点の異なる2種類のワックスと、ビニル系重合体合成樹脂とを組み合わせて使用することを特徴とする電子写真現像剤を提供する。

【0008】 本発明の現像剤は、ポリエチレンワックスまたはポリプロピレンワックスからなる第1のワックス及びポリエチレンワックスまたはポリプロピレンワックスからなり、前記第1のワックスとは軟化点の異なる第2のワックスを含有するビニル系重合体合成樹脂、及び着色材を含む現像剤であって、前記第1のワックスは前記重合体合成樹脂の重合時に配合され、前記第2のワックスは、前記重合体合成樹脂の溶融混練時に配合され、前記第1及び第2のワックスのいずれか一方は102～170℃の軟化点を有する高軟化点ワックスであり、他方は前記高軟化点ワックスより2～20℃低い軟化点を有し、かつその軟化点が100～168℃の範囲内である低軟化点ワックスであることを特徴とする。

【0009】 これらのワックスの軟化点は、100～170℃であることが好ましく、100℃未満であると、保存性が悪く、ブロッキングが生じやすくなり170℃より高いと加熱しても完全に溶融しないために定着工程において転写紙の繊維間に入り込みにくい。

【0010】 高軟化点及び低軟化点ワックスの添加量は、各々ビニル系重合体合成樹脂100重量部に対し、0.5～1.0重量部が好ましい。すなわち、溶融混練時及びビニル重合体合成樹脂の重合時におけるワックスの添加量は、各々ビニル系重合体合成樹脂100重量部に対し、0.5～1.0重量部が好ましい。ワックスの添加量は、0.5重量部未満であると定着性が悪く、1.0重量部を越えると流动性が悪くなる傾向となる。

【0011】 高軟化点及び低軟化点ワックスは、重合時と混練時に別けて添加する必要がある。ビニル系重合体合成樹脂の重合時に、ビニル系重合体合成樹脂に高軟化点及び低軟化点ワックスの両方を添加すると、得られた樹脂混合物は溶融混練時にブリードする傾向がある。特に、現像剤に対するワックスの添加量が1.0重量部を越えると、その傾向が強くなる。ブリードを起こした樹脂混合物を用いた現像剤は、ドラムに付着し、フィルミングを発生する。また、ビニル系重合体合成樹脂と着色

剤との溶融混練時に高軟化点及び低軟化点ワックスの両方を添加すると、現像剤の流動性、保存性が低下する傾向がある。このような現像剤を用いて画像形成を行なうと、カブリが発生し、帶電特性が悪化する。特に、現像剤に対するワックスの添加量が10重量部を越えると、その傾向が強くなる。

【0012】これに対し、重合時及び溶融混練時に、10重量部ずつのワックスを別々に添加すると、たとえワックスの添加量が10重量部を越え、20重量部になってしまっても、溶融混練時の樹脂混合物のブリードは発生せず、また得られた現像剤の流動性、保存性は良好となる。このようなことから、本発明においては、高軟化点及び低軟化点ワックスは、いずれか一方が重合時に、他方が溶融混練時に添加される。

【0013】高軟化点ワックスと低軟化点ワックスとの軟化点の差は、2~20℃である。現像剤中に、このように軟化点に差があるワックスを使用すると、この現像剤を使用した画像形成において、定着後に次第に冷却される現像剤中のワックスの固化時間が遅延され、ワックスが現像剤表面にしみ出し易くなるので良好な定着性が得られる。この軟化点の差が、2℃より小さいと2種のワックスの軟化点が近すぎるため、ワックスが現像剤表面に十分に染み出ないうちに、短い時間でワックスが固まる。このため、定着後の現像剤表面のワックス量が少なくなり、耐摩耗性が不十分となる。軟化点の差が、20℃より大きいと、2種ワックスの軟化点が離れていたため、定着の段階で現像剤を高軟化点ワックスが溶ける温度まで加熱すると、軟化点の低いワックスが溶けすぎて耐オフセットが不十分になる。

【0014】ここでいうビニル系重合体合成樹脂のもとのビニル系樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールのようなビニル樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルのようなアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリメチルスチレンのようなスチレン樹脂等があげられる。

【0015】さらに、現像剤の結着剤として用いられる樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリビニルブチラール、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素等のいわゆる石油樹脂、塩素化パラフィン等及びこれらの混合物を用いることができる。

【0016】現像剤に用いられる着色剤としては、例えばカーボンブラック、ファーストイエローG、ベンジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファースト、オレンジ、イルガジンレッド、カーミンFB、パーマネ

ントボルドーFRR、ピグメント・オレンジR、リソールレッド2G、レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアント・グリーンB、フタロシアニングリーン、キナクリドンなどの公知の着色剤を使用することができる。

【0017】また、この現像剤には、キャリア粒子により与えられる帯電量を制御する目的で、金属染料、ニグロシン系、ポリアミン系等の帯電防止剤を添加することができる。これらの帯電制御剤は、トナーおよび/または表面処理剤に混合して用いることができる。

【0018】さらにまた、着色粒子の流動性、耐凝集性を向上させるため、必要に応じて例えばコロイド状シリカのような着色粒子と同極性の疎水化されたコロイド状粒子を添加することもできる。

【0019】着色粒子の流動性の向上や帯電量の安定化のためには、コロイド状シリカ以外にも、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化スズ、ケイ素、酸化インジウム、酸化セリウム、三酸化モリブデン等の無機酸化物、表面をリランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理された無機酸化物、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン及びエチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート等の脂肪族共重合体、脂環族共重合体、シリコーン樹脂、テフロン等の樹脂微粉末、表面をカップリング剤、シリコーンオイル等で表面処理された樹脂微粉末、マグネタイト、フェライト等の磁性粉を添加しても良い。なお、本発明における現像剤の帯電極性は正であっても負であっても良い。

【0020】本発明の現像剤の50%体積平均粒径は、5~20μmであることが好ましい。5μmより小さいと流動性が悪くなることにより、画像が濃度不足となる傾向となり、20μmより大きいと粒径30μm以上の粗大現像剤の量が多く存在することにより現像剤中の低帯電現像剤の占める割合が増えるため画像のカブリが増加する傾向となる。実用上、このような粒径30μm以上の粗大現像剤の含有量は、全現像剤量の5重量%以下であることが好ましい。さらにまた、本発明の現像剤の50%個数平均粒径/50%体積平均粒径は、0.5以上であることが好ましく、0.5未満であると、粒度分布が広いことを示し、微粉現像剤及び粗大現像剤が増加し、画像上にチリ、カブリ等の欠陥が現れる。

【0021】また、前記現像剤のガラス転移点は40~70℃以下が好ましく、40℃未満のとき保存性及び定着性が悪くなり、70℃を越えるとき保存性は良好であるが、定着性が悪い。

【0022】本発明の現像剤は、例えば着色剤、流動剤及び結着樹脂等を含む現像剤成分を混合、粉碎及び分級

5

して得られる核トナーと、飽和あるいは不飽和脂肪酸及びビニル系重合体樹脂含む表面処理剤とを予備混合してオーダードミクスチュアを形成しこのオーダードミクスチュアを造粒機を用いて造粒することによって製造することができる。ここでオーダードミクスチュアとは、核トナーの表面に表面処理剤をまぶしただけの状態をいい、OMタイマーを用いて形成することができる。

## 【0023】

【作用】本発明の現像剤では、軟化点102~170℃の高軟化点ポリエチレンワックスあるいは高軟化点ポリプロピレンワックスと、高軟化点ワックスよりもその軟化点が2~20℃低く、100~168℃の軟化点を有する低軟化点ポリエチレンワックスあるいはポリプロピレンワックスとのいずれか一方がビニル系重合体合成樹脂の重合時に、他方が得られたビニル系重合体合成樹脂と着色剤及び帶電制御剤等との溶融混練時に添加されている。すなわち、本発明の現像剤は、2種の軟化点を有するワックスを含有するため、熟成させた後、冷却される現像剤中のワックスの固まり始めから固まり終わりまでの時間が、1種の軟化点を有するワックスに比べて遅延される。そのため、現像剤中ワックスが液体状態にある時間が長くなり、表面にしみ出てくるワックスの量が多くなる。その効果により定着ローラとの離型性が高く、耐摩耗性、耐オフセットに優れ、定着性能が良いトナーを得ることができる。

【0024】これに対し、軟化点の異なる2種のワックスを含有していたとしても、それらを樹脂重合時同時に含有あるいは、溶融混練時同時に添加させた現像剤は非常にワックスの分散性が悪いトナーになってしまい、流動性、保存性に悪影響をおよぼしてしまう。

【0025】また、1種のワックスのみを使用して現像剤中のワックスが液体状態にある時間を長くするためには、定着システムを高熱量に設計する必要がある。しかしながら、これでは、耐オフセットが悪くなる。したがって、本発明の現像剤においては、樹脂重合時と溶融混練時に別々に異なる軟化点のワックスが添加される。

## 【0026】

【実施例】まず、本発明の現像剤を用いる画像形成装置の一例としての複写装置の基本的構成を図1に示す。\*

スチレン-アクリル共重合体合成樹脂(CPR-100:三井東圧化学)に軟化点120℃のポリエチレンワックス(三井ハイワックス210P:三井石油化工)5重量部を重合時に含有させたもの

軟化点108℃のポリエチレンワックス

(サンワックス131P:三洋化成)

カーボンブラック(MA-600:三菱化成)

帶電制御剤(S-34:オリエント化学)

100重量部

5重量部

10重量部

3重量部

風力分級にて50%体積平均粒径12.0μmのトナーを得た。

【0030】以上の材料を混合した後、混練機(加圧二ダーラー)を用いて約100℃にて30分間混練後、粉砕し、更にI型ジェットミル-DS分級機にて微粉砕し、50.【0031】このようにして得たトナーと日本鉄粉フェ

6

\*【0027】図1に示すように、複写機本体1の略中央部には、像担持部材としての感光体2が、矢印方向に回転可能に設けられている。この感光体2の周囲には、その回転方向に沿って、帯電チャージャ3、スリットガラス4、現像装置5、転写帶電器6、クリーナ7、及び除電器8が順次配列されている。また、本体1の上部には、原稿を露光する光学系9が設けられており、本体1の下部には、給紙カセット10が装着されている。この給紙カセット10から用紙が供給され、この用紙は、搬送路11に沿って搬送されるようになっている。搬送路11には、用紙の搬送方向に沿って、レジストローラ12、定着器13、及び排紙ローラ14が配設されている。なお、15は排紙トレイであり、16は原稿台である。

【0028】上述した複写装置における複写プロセスは、次の通りである。まず、光学系9により、原稿台16上の原稿に光が照射され、その反射光は、結像レンズアレイ4を介して感光体2に結像され、感光体2上に静電潜像が形成される。この静電潜像に、現像装置5から供給されたトナーが付着し、静電潜像が顕像化される。一方、給紙カセット10から供給された用紙は、感光体2と転写帶電器6との間に送られ、感光体2の顕像が用紙に転写される。その後、用紙は、搬送路11に沿ってヒートローラ54とプレスローラ55とからなる定着器13へと搬送され、ここで定着された後、排紙ローラ14を介して排紙トレイ15上に排出される。この排紙ローラ14と、排紙トレイ15との間には、排紙/反転切替ゲート67が設けられており、この切替ゲート6が排紙側にあるとき、上述のように定着後の用紙が排紙トレイ15に排出されるが、この切替ゲート67が反転側にあるとき、片面に画像が形成された用紙は、搬送路66より反転装置に導入される。反転装置において、片面に画像が形成された用紙は反転され、再び搬送路11に導入されて、もう一方の面にも画像が形成される。このような構成を有する複写装置を使用し、以下の組成を有する現像剤による画像形成を行なった。

## 実施例1

## 【0029】

ライトキャリアF-150をトナー比濃度4%になるように混合して現像剤を製造し、東芝製複写機レオドライ4810で複写画像を形成させたところ、画像濃度1.30、カブリ0.1%の鮮明な画像が得られた。

【0032】また、このトナーの定着率を次のようにして求めた。先ず、画出し用のチャート（ステップチャート）にて画出しを行い、次に、マクベス社製RD-914にて画像濃度を測定し、堅牢後濃度／堅牢前濃度を求める、これを定着率とした。その結果、定着率は、91%であった。オフセットは発生しなかった。

実施例2

【0033】

スチレンーアクリル共重合体合成樹脂（CPR-100：三井東圧化学）に軟化点122℃ポリエチレンワックス（三井ハイワックス410P：三井石油化工）5重量部を重合時に含有させたもの  
軟化点114℃のポリエチレンワックス  
(三井ハイワックス320P：三井石油化工) 5重量部  
カーボンブラック（MA-600：三菱化成） 10重量部  
帯電制御剤（S-34：オリエント化学） 3重量部

以上の材料を用い、実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0034】このようにして得たトナーと日本鉄粉フェライトキャリアF-150をトナー比濃度4%になるように混合して現像剤を製造し、東芝製複写機レオドライ4810で複写画像を形成させたところ、画像濃度1.30、カブリ0.1%の鮮明な画像が得られた。

【0035】また、このトナーの定着率を次のようにし

※て求めた。先ず、画出し用のチャート（ステップチャート）にて画出しを行い、次に、マクベス社製RD-914にて画像濃度を測定し、堅牢後濃度／堅牢前濃度を求める、これを定着率とした。その結果、定着率は、88%であった。このときオフセットは発生しなかった。

実施例3

20 【0036】

スチレンーアクリル共重合体合成樹脂（Uni-3500：三洋化成）に軟化点150℃ポリプロピレンワックス（ビスコール550P）4重量部を重合時に含有させたもの  
軟化点145℃のポリプロピレンワックス  
(ビスコール660P：三洋化成) 1重量部  
カーボンブラック（MA-600：三菱化成） 10重量部  
帯電制御剤（S-34：オリエント化学） 2重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0037】このようにして得たトナーと日本鉄粉フェライトキャリアF-150をトナー比濃度4%になるように混合して現像剤を製造し、東芝製複写機レオドライ4810で複写画像を形成させたところ、画像濃度1.30、カブリ0.1%の鮮明な画像が得られた。

30★【0038】また、このトナーの定着率を次のようにして求めた。先ず、画出し用のチャート（ステップチャート）にて画出しを行い、次に、マクベス社製RD-914にて画像濃度を測定し、堅牢後濃度／堅牢前濃度を求める、これを定着率とした。その結果、定着率は、85%であった。このときオフセットは発生しなかった。

比較例1

軟化点122℃ポリエチレンワックス（三井ハイワックス410P）15重量部を重合時に含有させたスチレンーアクリル共重合体合成樹脂  
(CPR-100：三井東圧化学) 100重量部  
軟化点114℃ポリエチレンワックス  
(三井ハイワックス320P：三井石油化工) 15重量部  
カーボンブラック（MA-600：三菱化成） 10重量部  
S-34 (オリエント化学) 3重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0039】このようにして得たトナーと日本鉄粉フェライトキャリアF-150をトナー比濃度4%になるように混合して現像剤を製造し、東芝製複写機レオドライ4810で複写画像を形成させたところ、画像濃度1.30、カブリ0.1%の鮮明な画像が得られた。

【0040】また、このトナーの定着率を次のようにして求めた。先ず、画出し用のチャート（ステップチャート）にて画出しを行い、次に、マクベス社製RD-914にて画像濃度を測定し、堅牢後濃度／堅牢前濃度を求める、これを定着率とした。その結果、定着率は、88%であった。このときオフセットが発生し、現像剤の流動性が著しく低下した。

9

10

## 比較例 2

軟化点145℃ポリプロピレンワックス(ピスコール660P)4重量部を含有させたステレンーアクリル共重合体合成樹脂(UNI-3500:三洋化成)  
100重量部

軟化点114 °Cポリエチレンワックス (三井ハイワックス 320P: 三井石油化工)	5 重量部
カーボンブラック (MA-600: 三菱化成)	10 重量部
帶電制御剤 (S-34オリエント化学)	3 重量部

以上の材料を用い、実施例1と同様にしてトナーを得た。

九

【0042】このようにして得たトナーと日本鉄粉フェライトキャリアF-150をトナー比濃度4%になるように混合して現像剤を製造し、東芝製複写機レオドライ4810で複写画像を形成させたところ、画像濃度1.30、カブリ0.1%の鮮明な画像が得られた。また、このトナーの定着率を実施例1と同様にして求めたところ、88%であった。このとき、オフセットが発生し

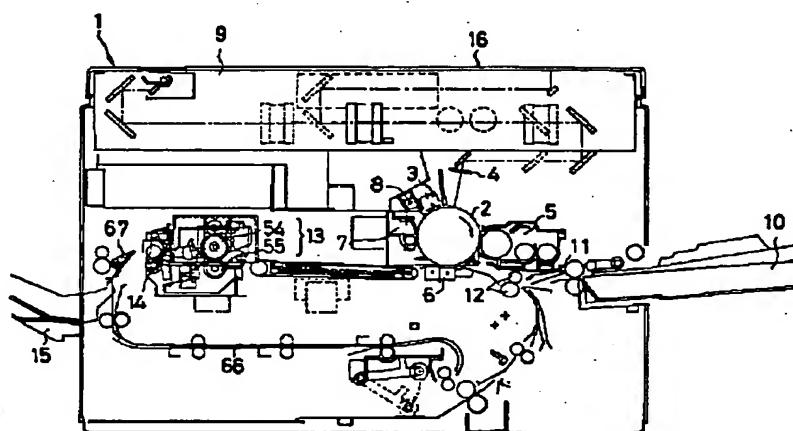
10 [0043]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、耐摩耗性、定着性、耐オフセット性とも優れた電子写真用現像剤を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像剤を用いることができる画像形成装置の一例を示す図。

[圖 1]



## フロントページの読み

(72)発明者 大場 利幸  
神奈川県川崎市幸区柳町70番地 東芝イン  
テリジエントテクノロジ株式会社内

(72) 発明者 高野 彰  
神奈川県川崎市幸区柳町70番地 東芝イン  
テリジエントテクノロジ株式会社内